



TITLE:

Studies on Electronic Properties of Nitrogen-and Boron-Containing π -Electron Systems(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kurata, Ryohei

CITATION:

Kurata, Ryohei. Studies on Electronic Properties of Nitrogen-and Boron-Containing π -Electron Systems. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20398>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; Chapter 1 is the unedited Author's version of a Submitted Work that was subsequently accepted for publication in J. Phys. Chem. A, copyright c American Chemical Society after peer review. To access the final edited and published work see the following website: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4095613> Chapter 2 is the unedited Author's version of a Submitted Work that was subsequently accepted for publication in J. Org. Chem. copyright c American Chemical Society after peer review. To access the final edited and published work see the following website: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.joc.6b02037> Chapter 3 is the unedited Author's version of a Submitted Work that was subsequently accepted for publication in J. Org. Chem. copyright c American Chemical Society after peer review. To access the final edited and published work see the following website: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.joc.6b02037>

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	倉田 亮平
論文題目	Studies on Electronic Properties of Nitrogen- and Boron-Containing π -Electron Systems (窒素およびホウ素を含む π 電子系の電子的性質に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文では芳香族アミン化合物を基本骨格として、局在ラジカル中心、多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs)、ホウ素原子を含む分子部位の各ユニットを有機合成化学的に組み上げさまざまな磁氣的、光学的特性を有する分子系を設計・開発することを目的としている。実際に合成した分子群に対して各種分光学・電気化学・磁化率測定、X 線構造解析、量子化学計算を行い、それらの電子的性質の多角的な検討の下、窒素およびホウ素を含む π 電子系化合物の有する諸特性について明らかにしている。本論文はその結果をまとめたもので、序論と結論および本文六章から構成されている。</p> <p>序論では含窒素およびホウ素化合物の有する一般的な電子的性質について、これまでの研究例を引用しながら概説している。</p> <p>第一章ではニトロニルニトロキシド部位を有する 3 種類のパラフェニレンジアミン (PDA) 誘導体について、スピン分極分子ワイヤーのモデル分子と位置付けて検討を行い、特に酸化により生成する非局在スピンと局在スピンの磁氣的相互作用の解明を目的としている。電気化学測定から、ニトロニルニトロキシド部位を二つ有する誘導体においてのみ最初の一電子酸化が PDA 部位から起こることを確認している。この酸化により生成したスピンは PDA 部位に非局在化していることを、吸収スペクトルの混合原子価吸収帯の観測ならびに量子化学計算により確認している。パルス ESR 測定および量子化学計算の結果から、一電子酸化体ではニトロニルニトロキシド部位の局在スピンと PDA 部位の非局在スピンが強磁性的に相互作用し、基底状態でスピン四重項状態となることを明らかにしている。</p> <p>第二章ではオリゴトリアルールアミンにニトロキシドラジカル部位を配した分子の合成を行い、中性および一電子酸化体のスピン状態について調べている。この分子の一・二電子酸化はどちらもトリアミン部位から起こることを電気化学測定により確認している。また、生成したスピンのトリアミン上での非局在化を電子吸収スペクトル測定ならびに量子化学計算により確認している。この一電子酸化体の ESR スペクトルにおいて微細構造およびスピン禁制共鳴が観測され、三重項種の存在を指摘している。同時に、このスピン禁制信号の積分強度の温度依存性から、一電子酸化体の基底状態は一重項状態であることも合わせて明らかにしている。</p> <p>第三章では 2,7-位にアミノ基を有するピレン誘導体の合成および酸化体の単離を行っている。この分子では、多環芳香族炭化水素分子骨格とアミノ基の間の軌道相互作用を考慮し、HOMO と HOMO-1 軌道間のエネルギー差を減少させ、二電子酸化体における開殻性の発現を研究目的としている。一電子酸化体では生成したスピンは分子全体に非局在していることを溶液 ESR および吸収スペクトル測定により確認している。二電子酸化体の磁化率測定では、200 K 以上の温度領域で磁化率の上昇が認められ、開殻一重項ジラジカル種を確認している。また、すべての酸化状態の単結晶 X 線構造解析を行い、結晶構造と磁氣的性質の相関について量子化学計算の結果を踏まえて詳細に検討</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	倉田 亮平
<p>している。</p> <p>第四章ではテトラアザシクロファン(TAC)および TAC のベンゼン環をアントラセンに置換した分子(ATAC)の合成を行い、二電子酸化体の結晶構造およびスピン状態について検討している。嵩高いアントラセンを TAC 骨格に組み込んで分子構造変化を誘発し、その結果生じるスピン間相互作用の相違について調べることを目的としている。結晶構造解析の結果、ATAC の二電子酸化体ではアントラセン平面は窒素 4 核が作る平面とほぼ直交することを確認している。また、この二つの分子では窒素核周りの結合長に大きな差異が認められ、生成したスピン分布が異なっていることを示唆している。磁化率解析の結果から、TAC・ATAC ではそれぞれ基底状態が三重項・一重項状態になることを確認している。このことから TAC のスピン状態は構成するアレーンにより制御することが可能であることを明らかにしている。</p> <p>第五章ではピレンの 1,6-位および 2,7-位に電子供与性基のアミノ基および電子求引性基のボリル基を配した 2 つの D-π-A 型の分子の合成および電子物性の比較を行っている。量子化学計算の結果、軌道相互作用の違いから 1,6-位で置換した分子は 2,7-位で置換した分子より高い HOMO と低い LUMO を有することを指摘し、同時に電気化学測定により確認している。フロンティア軌道の違いにより、この二つの分子は異なる波長に吸光および蛍光を示すことを確認している。また、ピレンの二つの位置に置換基を配して濃度消光を抑制し、固体状態で高い蛍光量子収率を示すことを明らかにしている。</p> <p>最後に第六章ではヘキサベンゾコロネンの 2,11-位にアミノ基およびボリル基を配した分子の合成および光学特性の検討を行っている。ヘキサベンゾコロネンは D_{6h} の対称性を有し、HOMO-LUMO 間の遷移は対称禁制となって蛍光をほとんど発しないことが知られている。そこで分子の中心軸上にアミノ基とボリル基を配して対称性を下げ、かつ大きな HOMO-LUMO 間の遷移モーメントを持たせて発光特性の向上を目指している。電子吸収スペクトル測定では、最低励起エネルギー領域に大きな電荷移動吸収帯が観測され、この分子設計が有効であることを確認している。また、溶媒の極性の上昇に伴う蛍光スペクトルの長波長側シフトは分子内電荷移動励起状態からの発光に特徴的であることを確認している。蛍光量子収率は溶媒極性と共に上昇し、ジクロロメタン中で最も高い蛍光量子収率を与えている。この分子は、既報のヘキサベンゾコロネン誘導体中で最も高い蛍光量子収率を示し、同時に発光特性付与の指針を確立している。</p> <p>結論においては、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

氏 名

倉田 亮平

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子内に窒素およびホウ素を含む一連の π 電子系化合物の合成を行い、その磁氣的、光学的特性の解明を行った研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. パラフェニレンジアミンに局在スピンであるニトロニルニトロキシドラジカルを配した分子の合成を行い、酸化体の磁氣的性質について検討している。アミン部位を酸化した際に生じた非局在スピンは局在スピンと強磁性的に相互作用することを明らかにしている。
2. オリゴトリアリアルアミンに局在スピンであるニトロキシドラジカルを配した分子の合成を行っている。一電子酸化体では酸化によりアミン上に生じた非局在スピンは局在スピンと反強磁性的に相互作用することを明らかにしている。
3. アミノ基を導入したピレン誘導体のすべての酸化状態の構造を X 線構造解析により明らかにし、結晶構造と磁氣的性質の相関について詳細に検討している。一電子酸化体においては生成したスピンが分子全体に非局在化すること、二電子酸化体においては開殻性を有することを明らかにしている。
4. アザシクロファンにアントラセンを組み込んだ分子を新規に合成し、X 線構造解析により中性および二電子酸化体の構造について明らかにしている。嵩高い部位を分子に組み込むことにより分子構造変化を誘発し、酸化体の磁氣的特性を制御することに成功している。
5. 異なる置換位置にアミノ基とボリル基を配した二種類のピレン誘導体の光学的特性の解明を行い、置換位置の違いに起因する軌道相互作用の差異が光学的特性に与える影響を調べている。
6. ヘキサベンゾコロネンにアミノ基とボリル基を配した発光分子の開発を行っている。この分子は、既報のヘキサベンゾコロネン誘導体中で最も高い蛍光量子収率を示し、同時に発光特性付与の指針を確立している。

以上要するに、本論文は窒素およびホウ素を含む π 電子系化合物がその構造により様々な電子的性質を有することを明らかにしており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：平成 29 年 3 月 23 日以降